

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-171604  
(P2000-171604A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 1/10	A 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-346706	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成10年12月7日 (1998.12.7)	(72) 発明者	杉山 直樹 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	関口 学 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

最終頁に続く

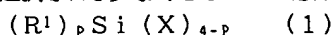
(54) 【発明の名称】 反射防止膜、反射防止膜を含む積層体および反射防止膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた反射防止効果や耐汚染性等を有するとともに、酸素存在下においても光硬化反応により形成可能である反射防止膜およびそれを含む積層体並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記 (A) および (B) 成分を含有する光硬化性組成物を光硬化してなる反射防止膜およびそれを含む積層体並びにその製造方法。

(A) 一般式 (1) で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物、およびその縮合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物



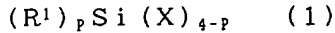
〔一般式 (1) 中、 $R^1$  は炭素数が 1~12 である非加水分解性の有機基、 $X$  は加水分解性基、および  $p$  は 0~3 の整数である。〕

(B) 光酸発生剤

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)および(B)成分を含有する光硬化性組成物を光硬化してなる反射防止膜。

(A) 一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物、およびその縮合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物



[一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0~3の整数である。]

(B) 光酸発生剤

【請求項2】 前記光硬化性組成物中に、(C)成分として、脱水剤を含有させてなる請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 前記光硬化性組成物中に、(D)成分として、フッ素含有重合体を含有させてなる請求項1または2に記載の反射防止膜。

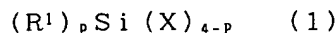
【請求項4】 前記光硬化性組成物中に、(E)成分として、シリカ粒子を含有させてなる請求項1~3のいずれか一項に記載の反射防止膜。

【請求項5】 前記光硬化性組成物中に、(F)成分として、反応性希釈剤を含有させてなる請求項1~4のいずれか一項に記載の反射防止膜。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか一項に記載の反射防止膜を基材上に含むことを特徴とする反射防止膜を含む積層体。

【請求項7】 下記(A)および(B)成分を含有する光硬化性組成物を成形する工程と、成形した光硬化性組成物を光硬化させて反射防止膜とする工程とを含むことを特徴とする反射防止膜の製造方法。

(A) 一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物、およびその縮合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物



[一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0~3の整数である。]

(B) 光酸発生剤

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光硬化性組成物から得られる反射防止膜および反射防止膜を含む積層体並びに反射防止膜の製造方法に関する。より詳細には、優れた反射防止効果や耐汚染性等を有するとともに、酸素存在下においても光硬化反応により形成可能である反射防止膜およびその反射防止膜を含む積層体並びにその反射防止膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 反射防止膜の形成材料として、例えば、熱硬化型ポリシロキサン組成物が知られており、特開昭

61-2477453号公報、特開平6-25599号公報、特開平7-331115号公報および特開平10-232301号公報等に開示されている。しかしながら、かかる熱硬化型ポリシロキサン組成物から得られる反射防止膜は、高温で、長時間にわたって加熱処理をする必要があり、生産性が低かったり、あるいは適用基材の種類が限定されるという問題が見られた。また、かかる熱硬化型ポリシロキサン組成物は保存安定性に乏しいため、一般的に主剤と硬化剤とが分離した二液性タイプであり、取り扱いが煩雑であるという問題が見られた。

【0003】 また、反射防止膜の形成材料として、紫外線等の光を利用して硬化させる光硬化性樹脂組成物も知られており、特開平1-197570号公報、特開平6-136062号公報、特開平9-203861号公報および特開平10-239502号公報等に開示されている。しかしながら、光硬化性樹脂組成物における主成分はフッ素含有ビニル系樹脂であり、光硬化に際してラジカル重合を利用しているため、大気中の酸素による活性ラジカルの失活が生じやすく、しばしば硬化不良を生じる場合が見られた。特に、本発明が対象とする反射防止膜のような薄膜用途においては、大気中の酸素の影響を受けやすく、実質的に光硬化性樹脂組成物を光硬化できないという問題が見られた。また、フッ素含有ビニル系樹脂からなる反射防止膜は硬度が低く、耐擦傷性に乏しかったり、あるいは、耐候性や耐汚染性に劣るという問題点を有していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 以上述べたように、従来の反射防止膜の形成材料として、熱硬化型ポリシロキサン組成物は、硬化時間が長く、高温加熱処理を必要とするため、適用できる基材が限定され、さらには保存安定性に乏しいという問題点を有していた。一方、従来のフッ素含有ビニル系樹脂からなる光硬化性組成物は、酸素の影響を受けやすく、また、得られた反射防止膜における耐擦傷性や耐候性あるいは耐汚染性に劣るという問題点を有していた。

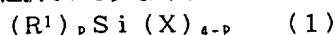
【0005】 そこで、本発明の発明者らは鋭意検討した結果、反射防止膜の形成材料として、特定の加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤とを組み合わせた光硬化性組成物を使用することにより、上述した問題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は、優れた反射防止効果や耐汚染性等を有するとともに、酸素存在下においても光硬化反応により形成可能である反射防止膜およびその反射防止膜を含む積層体並びにその反射防止膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記(A)および(B)成分を含有する光硬化性組成物を光硬化してなる反射防止膜に関する。

(A) 一般式(1)で示される加水分解性シラン化合

物、その加水分解物、およびその縮合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物



〔一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0～3の整数である。〕

(B) 光酸発生剤

このような反射防止膜であれば、大気中においても酸素の影響を受けることなく形成することが可能であり、しかも得られた反射防止膜において、優れた反射防止効果や耐汚染性を得ることができる。

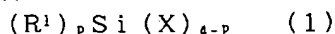
【0007】また、本発明の反射防止膜を構成するにあたり、使用する光硬化性組成物中に、(D)成分として、フッ素含有重合体を含有させることが好ましい。このようにフッ素含有重合体を含有させることにより、得られる反射防止膜の屈折率の値を低下させて反射防止効果を高めたり、あるいは耐汚染性をより向上させることができる。

【0008】また、本発明の反射防止膜を構成するにあたり、使用する光硬化性組成物中に、(E)成分として、シリカ粒子を含有させることが好ましい。このようにシリカ粒子を含有させることにより、得られる反射防止膜の硬化収縮を低減させたり、反射防止膜の機械的強度を向上させることができる。

【0009】また、本発明の反射防止膜を構成するにあたり、使用する光硬化性組成物中に、(F)成分として、反応性希釈剤を含有させることが好ましい。このように反応性希釈剤を含有させることにより、得られる反射防止膜の基材に対する密着性を向上させたり、硬化収縮を低減させたり、あるいは反射防止膜の機械的強度を調節することができる。

【0010】また、本発明の別の態様は、上述した反射防止膜を基材上を含むことを特徴とする反射防止膜を含む積層体に関する。例えば、ガラス、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂またはアクリル系樹脂からなる基材を含む積層体とすることにより、カメラのレンズ部、テレビ(CRT)の画面表示部、あるいは液晶表示装置におけるカラーフィルター等の広範な反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果や耐久性を得ることができる。

【0011】また、本発明のさらに別の態様は、反射防止膜の製造方法であり、下記(A)および(B)成分を含有する光硬化性組成物を成形する工程と、成形した光硬化性組成物を光硬化させて反射防止膜とする工程とを含むことを特徴とする。(A)一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物、およびその縮合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物



〔一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1～12である非加

水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0～3の整数である。〕

(B) 光酸発生剤

【0012】

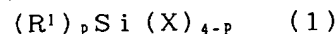
【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜における実施形態(第1～第4の実施形態)、反射防止膜を含む積層体における実施形態(第5の実施形態)、および反射防止膜の製造方法における実施形態(第6の実施形態)を適宜図面を参照しながら具体的に説明する。

【0013】〔第1の実施形態〕本発明の第1の実施形態は、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)、および脱水剤(C成分)を含有する光硬化性組成物を光硬化して得られた反射防止膜である。このような反射防止膜であれば、大気(空気)中においても酸素の影響を受けることなく、迅速に光硬化反応を利用して形成可能であり、また、優れた反射防止効果や耐汚染性を得ることができ、しかも脱水剤の働きにより、優れた保存安定性やより高い硬度(例えば、鉛筆硬度で2H以上)を得ることができる。

【0014】(1) 加水分解性シラン化合物における加水分解物

①構造

第1の実施形態で使用する加水分解物は、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物を加水分解した化合物である。



〔一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0～3の整数である。〕

【0015】ここで、 $X$ で表される加水分解性基は、通常、無触媒、過剰の水の共存下、室温(25℃)～100℃の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合物を形成することができる基を指す。また、一般式(1)中の添え字 $p$ は0～3の整数であるが、より好ましくは0～2の整数であり、特に好ましくは1である。ただし、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物の加水分解物において、一部未加水分解の加水分解性基が残っていても良く、その場合、加水分解性シラン化合物と加水分解物との混合物となる。

【0016】また、加水分解性シラン化合物の加水分解物というときは、加水分解反応によりアルコキシ基がシラノール基に変わった化合物ばかりでなく、一部のシラノール基同士が縮合した部分縮合物をも意味している。さらに、加水分解性シラン化合物は、光硬化性組成物を配合する時点で加水分解されている必要は必ずしもなく、光照射する段階で、少なくとも一部の加水分解性基が加水分解されていれば良い。すなわち、第1の実施形態に使用する光硬化性組成物において、加水分解性シラン化合物を予め加水分解せずに使用した場合には、事前

に水を添加して、加水分解性基を加水分解させ、シラノール基を生成することにより、光硬化性組成物を光硬化させて反射防止膜を形成することができる。

【0017】②加水分解性シラン化合物の具体例

次に、式(1)で表される加水分解性シラン化合物(単に、シラン化合物と称する場合がある。)の具体例を説明する。まず、非重合性の有機基を有するシラン化合物としては、テトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等の4個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が挙げられる。

【0018】また、同様に、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、d3-メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等の3個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が挙げられる。

【0019】また、同様に、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等の2個の加水分解性基で置換されたシラン化合物、及びトリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等の1個の加水分解性基で置換されたシラン化合物を挙げることができる。

【0020】また、重合性の有機基を有するシラン化合物としては、一般式(1)における非加水分解性の有機基R<sup>1</sup>に重合性の有機基を含むシラン化合物、一般式(1)における加水分解性基Xに重合性の有機基を有するシラン化合物のいずれかを用いることができる。

【0021】ここで、いずれの重合性の有機基においても、当該有機基の炭素数は1~12の範囲内の値であることが好ましい。具体的に、一般式(1)における非加水分解の有機基R<sup>1</sup>に重合性の有機基を含むシラン化合物としては(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、グリシジロキシトリメトキシシラン、3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルトリメトキシシラン、オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0022】また、一般式(1)における加水分解性基Xに重合性の有機基を含むシラン化合物の例としては、テトラ(メタ)アクリロキシシラン、テトラキス[2-(メタ)アクリロキシエトキシ]シラン、テトラグリシ

ジロキシシラン、テトラキス(2-ビニロキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-ビニロキシブトキシ)シラン、テトラキス(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)シラン、メチルトリ(メタ)アクリロキシシラン、メチル[2-(メタ)アクリロキシエトキシ]シラン、メチルトリグリシジロキシシラン、メチルトリス(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)シランを挙げることができる。これらは、1種単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0023】③加水分解性シラン化合物の加水分解物  
次に、加水分解性シラン化合物の加水分解物における分子量について説明する。かかる分子量は、移動相にテトラヒドロフランを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略記する。)を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。そして、加水分解物の重量平均分子量を、通常500~10000の範囲内の値とするのが好ましい。加水分解物における重量平均分子量の値が50未満の場合、塗膜の成膜性が低下する場合があります。一方、10000を越えると光硬化性が低下する場合があります。したがって、より好ましくは加水分解物における重量平均分子量を、1000~5000の範囲内の値とすることである。

【0024】(2)光酸発生剤

①定義

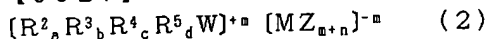
光硬化性組成物に添加する光酸発生剤(B成分)は、光等のエネルギー線を照射することにより、(A)成分である加水分解性シラン化合物を光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。なお、光酸発生剤を分解させて、カチオンを発生するするために照射する光エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線等を挙げることができる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が大(速く)であり、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

【0025】また、第1の実施形態の積層体を形成するにおいて、光硬化性組成物に、光酸発生剤とともに後述するラジカル発生剤を併用することも好ましい。中性の活性物質であるラジカルは、シラノール基の縮合反応を促進することはないが、(A)成分中にラジカル重合性の官能基を有する場合に、かかる官能基の重合を推進させることができる。したがって、光硬化性組成物をより効率的に硬化させることができる。

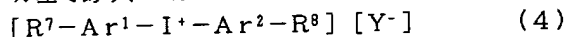
【0026】②光酸発生剤の種類

次に、第1の実施形態に使用する光酸発生剤の種類を説明する。かかる光酸発生剤としては、一般式(2)で表される構造を有するオニウム塩(第1群の化合物)や一般式(3)で表される構造を有するスルホン酸誘導体(第2群の化合物)を挙げることができる。

## 【0027】



〔一般式(2)中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは $-N \equiv N$ であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0~3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 $[MX_{n+n}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物



〔一般式(4)中、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ1価の有機基であり、同一でも異なってもよく、 $R^7$ および $R^8$ の少なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を有しており、 $Ar^1$ および $Ar^2$ はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なってもよく、 $Y^-$ は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもしくは、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3-SO_3^-$ から選ばれる陰イオンである。〕

【0030】また、第2群の化合物としての一般式

(3)で表されるスルホン酸誘導体の例を示すと、ジスルホン類、ジスルホンルジアゾメタン類、ジスルホンルメタン類、スルホンルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類を挙げることができる。また、一般式(3)で表されるスルホン酸誘導体のうち、より好ましくはイミドスルホネート類であり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、トリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

## 【0031】③光酸発生剤の添加量

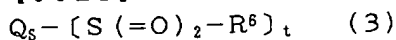
次に、光硬化性組成物に使用される光酸発生剤の添加量(含有割合)について説明する。かかる光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、光硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られない場合がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する場合がある。したがって、光硬化性と得られる硬化物の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光酸発生剤の添加量を、(A)成分100重量部に対して1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

## 【0032】(3) 脱水剤

## ①定義

錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。〕

## 【0028】



〔一般式(3)中、Qは一価もしくは二価の有機基、R<sup>6</sup>は炭素数1~12の一価の有機基、添え字sは0又は1、添え字tは1又は2である。〕

【0029】まず、第1群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより酸性活性物質を放出することができる化合物である。このような第1群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(4)で表されるジアリールヨードニウム塩である。

光硬化性組成物に使用される脱水剤は、化学反応により水以外の物質に変換する化合物、物理吸着または包接により、光硬化性および保存安定性に影響を与えなくする化合物と定義される。すなわち、このような脱水剤を含有することにより、光硬化性組成物の耐候性や耐熱性を損なうことなく、保存安定性や光硬化性という相反する特性を向上させることができる。この理由として、外部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収するために光硬化性組成物の保存安定性が向上し、一方、光硬化反応である縮合反応においては、生成した水を順次に脱水剤が有効に吸収するために光硬化性組成物の光硬化性が向上するものと考えられる。

## 【0033】②脱水剤の種類

次に、光硬化性組成物に使用される脱水剤の種類を説明する。かかる脱水剤の種類は特に制限されるものでないが、有機化合物として、カルボン酸エステル、アセタール類(ケタール類を含む。)、およびカルボン酸無水物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。また、無機化合物として、脱水機能を有するセラミック粉体の使用も好ましい。これらの脱水剤は、優れた脱水効果を示し、少量の添加で脱水剤の機能を効率的に発揮することができる。

【0034】また、脱水剤としてのカルボン酸エステルは、カルボン酸オルトエステルやカルボン酸シリルエステル等の中から選ばれる。ここで、好ましいカルボン酸オルトエステルとしては、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト蟻酸プロピル、オルト蟻酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよびオルトプロピオン酸エチル等が挙げられる。また、これらのカルボン酸オルトエステルのうち、より優れた脱水効果を示し、保存安定性や光硬化性をより向上させることができる観点から、オルト蟻酸エステルが、本発明における脱水剤として特に好ましい。また、好ましいカルボン酸シリルエステルとしては、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリブチルシリル、蟻酸トリメチルシリル、シ

ユウ酸トリメチルシリル等が挙げられる。

【0035】また、好ましいアセタール類としては、例えば、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、メチルエチルケトンジメチルアセタール、メチルエチルケトンジメチルアセタール、シクロヘキサノンジメチルアセタールおよびシクロヘキサノンジエチルアセタールが挙げられる。これらのアセタール類は優れた脱水効果を示し、光硬化性組成物の保存安定性や光硬化性をより向上させることができる。

【0036】また、好ましいカルボン酸無水物としては、例えば、蟻酸無水物、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、安息香酸無水物、酢酸安息香酸無水物等が挙げられる。特に、無水酢酸および無水コハク酸は、脱水効果に特に優れており好ましい。

【0037】また、好ましい脱水機能を有するセラミック粉体としては、シリカゲル粒子、アルミナ粒子、シリカアルミナ粒子、活性白土、ゼオライト等が挙げられる。これらのセラミック粉体は、水に対して、強い親和力を有しており、優れた脱水効果を発揮することができる。

【0038】③脱水剤の添加量  
次に、光硬化性組成物に使用される脱水剤の添加量について説明する。脱水剤の添加量は特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部に対して、通常、0.1~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、脱水剤の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果の発現に乏しく、保存安定性や光硬化性の向上効果が低い場合があるためであり、一方、脱水剤の添加量が100重量部を越えると、保存安定性や光硬化性の向上効果が飽和する場合がある。したがって、より好ましくは、脱水剤の添加量を(A)成分100重量部に対して、0.5~50重量部の範囲内の値とすることであり、さらに好ましくは、1~10重量部の範囲内の値とすることである。

【0039】(4)添加剤  
光硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤、有機溶剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに含有させることも好ましい。

【0040】(5)反射防止膜

①反射防止膜の形成方法

光硬化性組成物から反射防止膜を形成する場合、コーティングする方法を採ることが好ましい。このようなコーティング方法としては、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いることができ

る。これらのうち、基材が板状の場合には、特にディッピング法を用いることが好ましい。

【0041】また、光硬化性組成物を光硬化する手段も特に制限されるものではないが、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等の光源を用いて、波長150~400nmの光を照射することが好ましい。また、レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等を用いて得られた収束光等を走査させながら光硬化性組成物に光照射することも好ましい。さらに、所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に光照射したり、あるいは、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光照射することも好ましい。

【0042】②厚さ

反射防止膜の厚さは特に制限されるものではないが、例えば一層の場合、50~1000nmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、厚さが50nm未満となると、反射防止効果や基材に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、厚さが1000nmを超えると、光干渉が生じて反射防止効果が低下する場合があるためである。したがって、反射防止膜が一層の場合、その厚さを50~500nmの範囲内の値とするのがより好ましく、60~200nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0043】なお、反射防止膜を複数層設けて多層構造とする場合には、その厚さを反射防止膜が一層の場合の好ましい厚さに層数を掛けた値とするのが良い。例えば、反射防止膜を2層設ける場合には、合計した厚さを100~2000nmの範囲内の値とするのが好ましい。

【0044】③屈折率

反射防止膜の屈折率の値は低い程、優れた反射防止効果が得られるものの、具体的に、1.7(ー)以下の値が好ましく、より好ましくは1.3~1.6(ー)の範囲内の値であり、1.3~1.5(ー)の範囲内の値であることがさらに好ましい。この理由は、屈折率が1.3(ー)未満となると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためであり、一方、屈折率が1.7(ー)を超えると、反射防止効果が著しく低下する場合があるためである。

【0045】なお、反射防止膜を複数層設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率の値を有していれば良く、したがって、その他の反射防止膜は1.7(ー)を超える屈折率の値を有していても良い。

【0046】[第2の実施形態] 本発明の第2の実施形態は、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)、脱水剤(C成分)およびフッ素含有重合体(D成分)を含有する光硬化性組成物

を光硬化してなる反射防止膜である。このようにフッ素含有重合体を添加(配合)することにより、得られる反射防止膜の屈折率の値を低下させたり、耐汚染性を向上させることができる。したがって、極め細かく屈折率の値を調節したり、反射防止膜の用途を拡大することができる。以下、第2の実施形態に使用するフッ素含有重合体について詳細に説明するが、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)、脱水剤(C成分)等については、第2の実施形態においても第1の実施形態と同様のものが使用できるため、ここでの説明は省略する。

#### 【0047】(1) フッ素含有重合体(フッ素含有単量体)の種類

フッ素含有重合体の種類は、フッ素原子を分子内に有する重合体であれば特に制限されるものではないが、例えば、フルオロオレフィン類、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロアルコキシアルキルビニルエーテル、フルオロアルキルビニルエーテル、フルオロアルコキシアルキルビニルエーテル類、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類等のフッ素含有単量体を重合して得られる重合体であるのが好ましい。

【0048】より具体的には、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン類、フルオロアルキルビニルエーテル類、フルオロアルコキシアルキルビニルエーテル類が好ましく、特に、ヘキサフルオロプロピレンが好ましい。

#### 【0049】(2) 共重合成分1

また、フッ素含有重合体を重合して得るに当たり、加水分解性シリル基含有単量体、エポキシ基含有単量体、オキセタン基含有単量体、水酸基(ヒドロキシ基)含有単量体およびカルボキシ基含有単量体からなる群から選択される少なくとも一つの共重合成分1(反応性基含有単量体)を共重合することが好ましい。このような反応性基含有単量体を共重合することにより、官能基として、加水分解性シリル基、エポキシ基、オキセタン基、水酸基およびカルボキシ基を分子内に容易に導入することができる。したがって、フッ素含有重合体と、加水分解性シラン化合物との相溶性が向上し、さらには、フッ素含有重合体を加水分解性シラン化合物と反応させることもできる。

【0050】また、このような共重合成分の使用量についても特に制限されるものではないが、例えば、共重合成分の全体量を100モル%としたときに、使用量を1~70モル%の範囲内の値とするのが好ましい。その理由は、使用量が1モル%未満となると、添加効果が乏しい場合があり、一方、70モル%を超えると、得られたフッ素含有重合体がゲル化しやすい場合があるためである。したがって、添加効果とゲル化防止とのバランスがより良好な観点から、使用量を3~50モル%の範囲

内の値とするのがより好ましい。

#### 【0051】(3) 共重合成分2

また、フッ素含有重合体を重合して得るに当たり、収率をより向上させたり、フッ素含有量を容易に調節できる観点から、上述した以外の共重合成分(共重合成分2)、例えば、メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン類；メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。なお、これらの共重合成分は、一種単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0052】また、これらの共重合成分の使用量についても特に制限されるものではないが、例えば、共重合成分の全体量を100モル%としたときに、使用量を10~70モル%の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、使用量が10モル%未満となると、添加効果が乏しい場合があり、一方、70モル%を超えると、相対的にフッ素含有単量体の使用量が減少し、幅広い範囲で、屈折率の値を調節することが困難となったり、あるいは有機溶剤への溶解性が低下する場合があるためである。

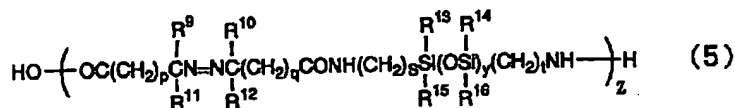
【0053】(4) フッ素含有重合体のラジカル重合  
上述したフッ素含有重合体は、ラジカル重合開始剤(ラジカル発生剤)の存在下にフッ素含有単量体等をラジカル重合することにより得ることができる。より具体的にはラジカル重合法として、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法および溶液重合法等を採用することができる。また、ラジカル重合法における重合操作についても、回分式、半連続式、連続式など目的に応じて適宜選択することができる。

【0054】ここで、ラジカル重合開始剤としては、例えばケトンパーオキサイド類；ハイドロパーオキサイド類；パーオキシエステル類；アゾ系化合物；過硫酸塩；ヨウ素含有フッ素化合物が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、一種単独で使用することも、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。また、ラジカル重合速度を調節する観点から、上述したラジカル重合開始剤とともに、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウムなどの無機還元剤や、ナフテン酸コバルト、ジメチルアニリンなどの有機還元剤を使用することも好ましい。

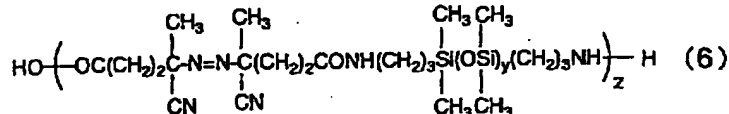
【0055】また、好ましいラジカル重合開始剤として、下記一般式(5)で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物を使用することも好ましい。このようなラジカル重合開始剤を使用することにより、ラジカル重合反応を生じさせるとともに、得られる含フッ素重合体中にシロキサン結合を容易に導入することができる。

#### 【0056】

【化1】



【0057】[一般式(5)中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ は炭素数1～6の一価の有機基であり、 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ は $-\text{CN}$ または $-\text{COOCH}_3$ であり、 $p$ 、 $q$ 、 $s$ 、 $y$ 、 $t$ は1～6の整数であり、 $z$ は1～20の整数である。]



【0060】[式(6)中、 $y$ および $z$ は、一般式(5)における内容と同様である。]

【0061】(5)フッ素含量

フッ素含有重合体中のフッ素含量は特に制限されるものではないが、例えば、3重量%以上の値、より好ましくは5～60重量%の範囲内の値とすることである。フッ素含有重合体中のフッ素含量が3重量%未満である場合には、反射防止効果が低下したり、幅広い範囲において屈折率の値を変化させることが困難となる場合があるためである。なお、フッ素含有重合体中のフッ素含量は、アリザリンコンプレクソン法を用いて測定することができ、重合時におけるフッ素含有単量体の使用量(含有割合)や種類を調整することにより、容易に制御することができる。

【0062】(5)フッ素含有重合体の添加量

フッ素含有重合体の添加量は、特に制限されるものではないが、例えば、(A)成分100重量部に対して、0.5～250重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、フッ素含有重合体の添加量が0.5重量部未満となると、添加効果が発現しない場合があり、一方、250重量部を超えると保存安定性や塗装性が低下する場合があるためである。したがって、確実に添加効果が得られ、またより保存安定性が優れている観点から、フッ素含有重合体の添加量を、(A)成分100重量部に対して、1～200重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、3～150重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0063】[第3の実施形態] 本発明の第3の実施形態は、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)、脱水剤(C成分)およびシリカ粒子(E成分)を含有する光硬化性組成物を基材上で光硬化してなる反射防止膜である。このようにシリカ粒子を添加(配合)することにより、得られる反射防止膜の硬化収縮を低減することができる。また、反射防止膜の機械的強度、例えば、ヤング率の値を高くして、耐擦傷性をより向上させることもできる。以下、第3の実施形態に使用するシリカ粒子の詳細について説明する

【0058】また、一般式(5)で表される化合物として、具体的に下記式(6)で表される化合物がより好ましい。

【0059】

【化2】

が、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)、脱水剤(C成分)等については、第1の実施形態と同様のものが使用できるため、ここでの説明は省略する。

【0064】(1)シリカ粒子の添加量

第3の実施形態に使用するシリカ粒子の添加量は、特に制限されるものではないが、例えば、(A)成分100重量部に対して、0.1～100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、シリカ粒子の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果が発現しない場合があり、一方、100重量部を超えると保存安定性や塗装性が低下する場合があるためである。したがって、確実に添加効果が得られるとともに、保存安定性がより優れていることから、シリカ粒子の添加量を、(A)成分100重量部に対して、0.2～80重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、0.5～50重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0065】(2)シリカ粒子の種類

第3の実施形態に使用するシリカ粒子は、シリカを主成分とする粒子であれば良く、シリカ以外の他の成分を含んでいても良い。そのようなシリカ以外の成分としてはアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及びTi、Zr、Al、B、Sn、P等の酸化物を挙げることができる。また、シリカ粒子の平均粒子径を、0.001～0.2 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのが好ましい。さらに、シリカ粒子を用いて透明な光硬化性組成物あるいは反射防止膜を形成することを目的とする場合には、より好ましくは0.001～0.01 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることである。

【0066】また、使用するシリカ粒子の屈折率(温度25℃、Na-D線、以下、同様)と、光硬化性組成物の屈折率との差を、0.02(ー)以下とするように、シリカ粒子を選択することが好ましい。屈折率差を、このような値とすることにより、反射防止膜の透明性をより高めることができる。

【0067】[第4の実施形態] 本発明の第4の実施形態は、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成



分)、光酸発生剤(B成分)、脱水剤(C成分)および反応性希釈剤(F成分)を含有する光硬化性組成物を基材上で光硬化してなる反射防止膜である。このように反応性希釈剤を添加(配合)することにより、基材に対する密着力を向上させたり、得られる反射防止膜の硬化収縮を低減したり、あるいは反射防止膜の機械的強度を制御することができる。さらに、ラジカル重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、ラジカル発生剤を添加することにより、光硬化性組成物の光硬化性をよりきめ細かく調節することができる。また、カチオン重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、光硬化性や機械的特性を調節することができる。以下、第4の実施形態における反応性希釈剤(F成分)の詳細について説明するが、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)および脱水剤(C成分)等については、第1の実施形態と同様のものが使用できるため、ここでの説明は省略する。

#### 【0068】①反応性希釈剤の配合量

第4の実施形態において、反応性希釈剤の配合量(添加量)は特に制限されるものではないが、例えば、(A)成分100重量部に対して、0.1~80重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、反応性希釈剤の配合量が0.1重量部未満となると、添加効果が発現しない場合があり、一方、80重量部を超えると、得られる反射防止膜の耐候性が低下する場合があるためである。したがって、反応性希釈剤の配合量を1~50重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2~20重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

#### 【0069】②反応性希釈剤の種類

次に、第4の実施形態に使用する反応性希釈剤の種類について説明する。かかる反応性希釈剤としてカチオン重合性モノマーおよびエチレン性不飽和モノマーあるいはいずれか一方のモノマーを配合することが好ましい。具体的に、カチオン重合性モノマーとしては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物等を挙げることができる。

【0070】また、エチレン性不飽和モノマーはエチレン性不飽和結合( $C=C$ )を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーと定義することができる。好ましいエチレン性不飽和モノマーとして、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートを挙げることができ

る。

【0071】[第5の実施形態] 本発明の第5の実施形態は、第1~第4の実施形態で説明した反射防止膜を基材表面に有する積層体である。なお、積層体は少なくとも基材と、反射防止膜とを含んでいれば良く、種々の変形例が含まれる。以下、第5の実施形態の積層体を、図1~図3を参照しつつ具体的に説明する。図1は、基材12に直接形成された反射防止膜10を含む積層体14の断面図であり、図2は、基材12と反射防止膜10との間にハードコート層16を介在させた積層体18の断面図である。また、図3は、下側から、基材12と、ハードコート層16と、第1の高屈折率層20と、第1の反射防止膜22と、第2の高屈折率層24と、第2の反射防止膜26とを順次に形成して構成した多層構造の積層体28の断面図である。

【0072】図1に示す積層体14の場合、反射防止膜10を直接基材12上に形成することができるので、構成が単層とシンプルであり、しかも精度良く形成することができる。また、図2に示す積層体18のように、反射防止膜10と基材12との間に、ハードコート層16を介在させると、反射防止膜10の基材12に対する密着力をより向上させることができ、また、ハードコート層16の機械的特性に起因して積層体18としての耐久性がより向上する。なお、ハードコート層16は、例えば、 $SiO_2$ 、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂等の材料から構成するのが好ましく、さらには、その厚さを1~50 $\mu m$ の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは5~10 $\mu m$ の範囲内の値とすることである。

【0073】また、図3に示す積層体28のように、第1および第2の反射防止層22、26のほかに、比較的高い屈折率の値、例えば、1.5~2.0(ー)の範囲内の値を有する、厚さ50~200nmの第1および第2の高屈折率層20、24を、それぞれ第1および第2の反射防止層22、26と接して設けることも好ましい。このように本発明の反射防止層に接して高屈折率層20、24を設け、しかも複数層設けることにより、より優れた反射防止効果を得ることができる。また、高屈折率層20、24を設ける場合、より優れた反射防止効果が得られることから、反射防止層22、26と、高屈折率層20、24との間の屈折率差を0.05(ー)以上の値とするのが好ましく、0.1~0.5(ー)の範囲内の値とするのがより好ましく、0.15~0.5(ー)の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0074】また、図2~図3の積層体18、28に示すようにハードコート層16や高屈折率層20、24、あるいはプライマー層(図示しない。)を設ける場合にも、その上に本発明の光硬化性組成物をコーティングした後紫外線等を照射することにより、反射防止膜10、22、26を容易に形成することができる。その場

合、反射防止効果の一端を担う高屈折率層20、24を含めて本発明の反射防止膜（反射防止層）と称する場合がある。

【0075】また、図1～図3に示す積層体14、18、28における基材12の種類は、光が透過する際に反射防止効果が所望されるものであれば特に制限されるものではないが、例えば、ガラス、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂またはアクリル系樹脂等を挙げることができる。基材12がガラスの場合には、具体的な積層体として、カメラのレンズ部やテレビ（CRT、LCD）の画面表示部あるいは窓ガラス等が挙げられる。また、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂またはアクリル系樹脂からなる基材12の場合には、液晶表示装置におけるカラーフィルター等が挙げられる。

【0076】〔第6の実施形態〕本発明の第6の実施形態は、以下に示す第1の工程および第2の工程を含む反射防止膜（反射防止膜を基材表面に有する積層体）の製造方法に関する実施形態である。なお、第1の工程は、上述した第1～5の実施形態のいずれか一つの光硬化性組成物を基材上で成形する工程（成形工程と称する場合がある。）であり、第2の工程は、露光機を用いて露光することにより、光硬化性組成物を光硬化させる工程（露光工程と称する場合がある。）である。

【0077】（1）第1の工程  
光硬化性組成物の成形方法は特に制限されるものではないが、例えば、ディップコートやスピンコート、あるいはバーコートを用いて、光硬化性組成物を塗布、形成することが好ましい。具体的に、スピンコートを用いた場合、スピンコート内に、基材を固定した後、一例として、回転数1000rpmの条件で、予め粘度調整した光硬化性組成物を回転塗布することが好ましい。また、光硬化性組成物の成形後（光硬化前）の厚さは特に制限されるものではないが、例えば、50～1000nmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、成形後の厚さが50nm未満では、光硬化性組成物を所定形状に保持することが困難となる場合があり、一方、1000nmを超えると、光干渉等が生じて、反射防止膜としたときに、反射防止効果が乏しくなる場合があるためである。

【0078】また、第1の工程において、光硬化性組成物の成形後に、100～150℃の温度で予備加熱（プリベイク）することが好ましい。このような条件で光硬化性組成物を予備加熱することにより、光硬化性組成物における揮発部分を有効に除去することができ、光硬化性組成物の成形品が型崩れすることがなくなる。また、加水分解性シラン化合物（A成分）のシラノールの一部を反応させることができ、基材に対する密着力や現像時における耐薬品（現像剤）性を向上させることもできる。ただし、過度に加熱して、現像特性が逆に低下しな

いように、110～140℃の温度で加熱することがより好ましく、115～130℃の温度で加熱することがより好ましい。

【0079】さらに、加熱時間については、加熱温度を考慮して定めるのが好ましいが、100～150℃の温度で予備加熱する場合、1～20分の加熱時間とするのが好ましい。この理由は、加熱時間が1分未満となると、シラノールの反応が不均一となる場合があり、一方、加熱時間が10分を超えると、シラノールが過度に反応して、現像液を用いて精度良く現像することが困難となる場合があるためである。したがって、加熱時間を2～15分の範囲内の値とするのが好ましく、3～10分の範囲内の値とするのがさらに好ましい。なお、加熱手段については特に制限されるものではなく、例えば、オープンや赤外線ランプを用いることができる。

【0080】（2）第2の工程

また、第2の工程における光硬化方法は第1の実施形態で一部説明したとおりであるが、全面露光して光硬化させることはもちろんのこと、所定パターンを有するフォトマスク介して非収束光を光硬化性組成物にパターン露光したり、あるいは、多数の光ファイバーを束ねた導光部材を用い、フォトマスクのパターンに対応する光ファイバーからのみ光照射して、パターン露光することも好ましい。このようにパターン露光することにより、露光して硬化させた光硬化物部分と、露光せず未硬化の光硬化性組成物部分とを精度良く形成することができる。具体的に、マスクパターンのライン/スペース（比率50/50）が10μm以上の範囲、より好ましくは30μm以上の範囲、さらに好ましくは、50μm以上の範囲において、光硬化させた後、現像により基材の露出部を再現性良く形成できることが確認されている。したがって、未硬化の光硬化性組成物部分のみを、現像液を用いて容易にウェット現像（除去）することができ、基材の露出部、すなわち反射防止膜が設けられていない部分を短時間かつ容易に形成することができる。よって、このような基材の露出部を利用して、所望の部材を強固に接着固定等することができる。

【0081】さらに、第2の工程において、光硬化物である反射防止膜をさらに加熱することも好ましい。その場合、基材もしくは塗膜の分解開始温度以下である温度25～200℃、5分～72時間の条件で加熱するのが好ましい。このように反射防止膜を加熱することにより、より耐熱性や耐候性に優れた反射防止膜（積層体）を得ることができる。

【0082】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重量部を意味している。

【0083】〔実施例1〕

(光硬化性組成物の調製) 攪拌機および蒸留装置を備えた容器内に、メチルトリメトキシシラン (MTMS、80.0 g、0.558モル) と、電気伝導率が  $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  のイオン交換水 (16.0 g、0.889モル) とを収容した後、温度  $60^\circ\text{C}$ 、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、容器内の温度を  $80^\circ\text{C}$  に昇温させた後、メチルイソブチルケトン (以下、MIBKと略記) を滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を22重量%に調整し、(A)成分であるポリシロキサンを含有する溶液 (以下、ポリシロキサン溶液1と称する。) を得た。得られたポリシロキサン溶液1について、GPCを用いてポリスチレン換算の重量平均分子量を測定したところ、1500という値が得られた。次いで、得られたポリシロキサン溶液1 (固形分および溶剤の合計) 100重量部あたり、(B)成分の光酸発生剤として、SI-100L (三新化学 (株) 製) を3重量部、(C)成分の脱水剤として、オルト蟻酸メチル (和光純薬工業 (株) 製) 5重量部をそれぞれ添加して、光硬化性組成物Aを得た。

#### 【0084】(反射防止膜の形成および評価)

##### (1) 光硬化性1

得られた光硬化性組成物A (溶液) に、MIBKとn-ブタノールとの等量混合溶媒を添加して、固形分濃度を3重量%に調整した。次いで、大気条件下に、ポリカーボネート板 (厚さ1mm、帝人化成 (株) 製) 上に、ディップコートを用いて塗膜を形成した。次いで、室温 ( $25^\circ\text{C}$ )、2分の条件で乾燥して、厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  の塗膜を得た後、大気中、温度  $25^\circ\text{C}$ 、露光量が  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  (照射時間1秒)、 $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  (照射時間2秒) および  $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  (照射時間3秒) となるように、オーク製作所 (株) 製のコンベア式高圧水銀ランプ (2kW) を用いて紫外線を照射し、反射防止膜を形成した。また、窒素中、温度  $25^\circ\text{C}$  の条件で、同様に紫外線を照射して、反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜につき、指触で表面タックを測定し、以下の基準で光硬化性を評価した。結果を表1に示す。さらに、

◎:  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  露光後、反射防止膜の表面タックがない。

○:  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  露光後、反射防止膜の表面タックがない。

△:  $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  露光後、反射防止膜の表面タックがない。

×:  $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  露光後、反射防止膜の表面タックがある。

##### 【0085】(2) 光硬化性2

得られた光硬化性組成物 (溶液) を温度  $40^\circ\text{C}$  で1ヶ月間および3ヶ月間保管した後、目視で外観変化 (粘度増

加) を測定し、さらに上記 (1) の光硬化性を測定して、以下の基準で長期保存後の光硬化性を評価した。得られた結果を表1に、保存安定性として示す。

◎: 3ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察されない。

○: 1ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察されない。

×: 1ヶ月経過後に、外観変化あるいは光硬化性の低下が観察される。

#### 【0086】(3) 反射防止性

光硬化性組成物をポリカーボネート板上にディップコートした後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、大気中で露光量が  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  となるように紫外線を照射して、厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  の反射防止膜を含む積層体を形成した。得られた積層体 (反射防止膜) の反射防止効果を分光反射率測定装置 (大型試料室積分球付属装置 150-09090を組み込んだ自記分光光度計 U-3410、日立製作所 (株) 製) により図4に示すように波長  $400 \sim 800 \text{ nm}$  の範囲で反射率を測定して評価した。すなわち、アルミの蒸着膜における反射率を基準 (100%) として、各波長における積層体 (反射防止膜) の反射率を測定し、そのうち波長  $550 \text{ nm}$  における光の反射率から以下の基準で反射防止効果を評価した。結果を表1に示す。

◎: 反射率が1%以下の値である。

○: 反射率が2%以下の値である。

△: 反射率が3%以下の値である。

×: 反射率が3%を超える値である。

#### 【0087】(4) 透明性

光硬化性組成物を石英板上にスピコートした後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、大気中で露光量が  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  となるように紫外線を照射し、厚さ  $10 \mu\text{m}$  の透明性測定用の光硬化物 (反射防止膜) を形成した。次いで、分光光度計を用いて、得られた光硬化物における波長  $550 \text{ nm}$  の光透過率 (T/%) を測定し、得られた光透過率から以下の基準で透明性を評価した。結果を表1に示す。

○: 光透過率が95%以上の値である。

△: 光透過率が80~95%未満の値である。

×: 光透過率が80%未満の値である。

#### 【0088】(5) 屈折率

光硬化性組成物をポリテトラフルオロエチレン製フィルム上にバーコートを用いて塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、大気中で露光量が  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  となるように紫外線を照射し、厚さ  $20 \mu\text{m}$  の屈折率測定用の光硬化物 (反射防止膜) を形成した。得られた光硬化物におけるNa-D線の屈折率を、測定温度  $25^\circ\text{C}$  の条件で、アッペ屈折率計を用いて測定した。結果を表1に示す。

#### 【0089】(6) 耐候性

光硬化性組成物を石英板上にスピンコートした後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、大気中で露光量が  $200 \text{ mJ/cm}^2$  となるように紫外線を照射し、厚さ  $2 \mu\text{m}$  の耐候性測定用の光硬化物（反射防止膜）を形成した。得られた光硬化物について JIS D0205 に準拠して（温度  $50\%$ 、温度  $63^\circ\text{C}$ 、降雨  $18 \text{ 分}/120 \text{ 分}$  照射の条件）、サンシャインカーボンアーク灯式耐光性試験機を用い、促進耐候試験を実施した。そして、促進耐候試験  $1000$  時間後および  $2000$  時間後における光硬化物の外観を目視で観察し、以下の基準で以て耐候性を評価した。また、同時に、JIS K7103 に準拠した黄変度を  $\Delta Y I$  値で以て測定し、同様に光硬化物の耐候性を評価した。結果を表 1 に示す。

○：外観変化（クラック等）が無く、また  $\Delta Y I$  値が  $0.1$  以下である。

△：外観変化（クラック等）がほとんど無く、また  $\Delta Y I$  値が  $2$  以下である。

×：外観変化（クラック等）が認められるか、 $\Delta Y I$  値が  $2$  を超えている。

#### 【0090】(7) 耐擦傷性

光硬化性組成物をポリカーボネート板上にディップコートした後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、大気中で露光量が  $200 \text{ mJ/cm}^2$  となるように紫外線を照射し、厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  の反射防止膜を含む積層体を形成した。得られた積層体における反射防止膜の表面を、ペーパー（キムワイプ、十条キンバリー（株）製）により、荷重  $1 \text{ kg/cm}^2$  の条件で  $25$  回こすり、傷の発生具合や剥離具合および鉛筆硬度試験から、以下の基準に照らして反射防止膜の耐擦傷性を評価した。結果を表 1 に示す。

◎：反射防止膜に傷の発生や剥離は観察されず、鉛筆硬度が  $2 \text{ H}$  以上である。

○：反射防止膜に傷の発生や剥離は観察されず、鉛筆硬度が  $2 \text{ H}$  未満である。

△：反射防止膜の剥離は観察されないが、微細な傷の発生が観察される。

×：反射防止膜の一部が剥離したり、筋状の傷の発生が多数観察される。

#### 【0091】(8) 耐汚染性

光硬化性組成物をポリカーボネート板上にディップコートした後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、大気中で、露光量が  $200 \text{ mJ/cm}^2$  となるように紫外線を照射し、厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  の反射防止膜を含む積層体を形成した。得られた積層体における反射防止膜の耐汚染性を、汚染物質（指紋および黒マジック）を用いてスポット試験を行い、以下の基準で判断した。結果を表 1 に示す。

◎：指紋および黒マジックについて、それぞれ乾布を用いて  $1$  回で拭き取ることができる。

○：指紋については乾布を用いて  $10$  回未満で拭き取る

ことができ、黒マジックについては、エチルアルコールを用いて  $10$  回未満で拭き取ることができる。

△：指紋については乾布を用いて  $10$  回以上で拭き取ることができる、黒マジックについては、エチルアルコールを用いて  $10$  回以上で拭き取ることができる。

×：指紋については乾布を用いて拭き取ることができず、黒マジックについては、エチルアルコールを用いて拭き取ることができない。

【0092】[実施例2] 実施例1におけるポリカーボネート板の替わりに、ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ  $188 \mu\text{m}$ 、東洋紡（株）製）を基材として用いたほかは、実施例1と同様に光硬化性組成物Aから反射防止膜を形成して、図5に示すように反射率等を測定し、評価した。得られた結果を表1に示す。ただし、透明性、屈折率および耐候性については、実施例1の繰り返し試験となるため、実施例2ではこれらの評価試験を省略し、表1には実施例1で得られた結果を示してある。

#### 【0093】[実施例3]

##### （光硬化性樹脂組成物の調製）

##### （1）フッ素含有重合体の重合

内容積  $1.0$  リットルの電磁攪拌機を備えたステンレス製のオートクレーブを窒素ガスを用いて十分に置換した。次いで、このオートクレーブ内に、酢酸エチル（重合溶剤） $300 \text{ g}$  と、エチルビニルエーテル  $24.0 \text{ g}$  と、ヒドロキシブチルビニルエーテル  $25.8 \text{ g}$  と、ノニオン性反応性乳化剤 NE-30（旭電化工業（株）製） $10.0 \text{ g}$  と、ラジカル発生剤としてアゾ基含有ポリジメチルシロキサン VPS-1001（和光純薬工業（株）製） $1.0 \text{ g}$  と、過酸化ラウロイル  $0.5 \text{ g}$  とを収容した。そして、共重合成分等を十分に攪拌した後、ドライアイスおよびメタノールを用いて  $-50^\circ\text{C}$  まで冷却し、再度窒素ガスを用いて系内の酸素を除去した。次いで、ヘキサフルオロプロピレン（ガス） $99.9 \text{ g}$  をオートクレーブ内に導入した後、オートクレーブ内の温度を  $70^\circ\text{C}$  に昇温した。なお、 $70^\circ\text{C}$  に達した時点での、オートクレーブ内の圧力は  $5.9 \text{ kgf/cm}^2$  であった。

【0094】次いで、オートクレーブ内の共重合成分等を攪拌しながら、温度を  $70^\circ\text{C}$  に保持したまま  $20$  時間かけてラジカル重合反応を行った。そして、オートクレーブ内の圧力が  $2.5 \text{ kgf/cm}^2$  まで低下した時点で、オートクレーブを水冷して反応を停止させた。オートクレーブ内の温度が室温まで低下したのを確認した後、オートクレーブを開放し、未反応モノマーを系外に放出させるとともに、フッ素含有共重合体溶液（ポリマー溶液）を取り出した。得られたフッ素含有共重合体溶液を、多量のメタノールに投入し、フッ素含有共重合体を析出させた。その後、多量のメタノールを用いてフッ素含有共重合体を洗浄し、さらに温度  $50^\circ\text{C}$  の真空乾燥

を行い、水酸基を有するフッ素含有重合体の精製物を得た。得られた共重合体1について、以下のような評価項目をそれぞれ5回測定し平均した。

#### 【0095】①重量平均分子量の測定

得られたフッ素含有共重合体の精製物を、濃度0.5重量%となるようにTHF（テトラヒドロフラン）に溶解させた。次いで、GPC装置HLC-8020（東ソー（株）製）を用いて、フッ素含有共重合体のGPCカラムからの溶出時間を屈折率計（RI）で検出し、得られた溶出時間から、ポリスチレン換算分子量として、フッ素含有共重合体の重量平均分子量を算出した。その結果、得られたフッ素含有共重合体の重量平均分子量は、42,000であった。

#### 【0096】②フッ素含量の測定

得られたフッ素含有共重合体のフッ素含量を、アリザリンコンプレクソン法に準拠して測定した。その結果、得られたフッ素含有共重合体のフッ素含量は、46.1重量%であった。

#### 【0097】（2）フッ素含有共重合体の変性

得られた水酸基を有するフッ素含有共重合体100gと、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン20gと、メチルイソブチルケトン500gと、ジブチルスズジラウレート0.01gとを攪拌機付きの反応容器内に収容した。次いで、攪拌しながら、窒素ガス雰囲気下、温度20℃、12時間の条件で、水酸基を有するフッ素含有共重合体と $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランとを反応させた。

【0098】次いで、得られた反応液の一部を取り出し、これに所定量のジブチルアミンを添加して、反応液中の未反応の $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランと反応させた。なお、反応しなかったジブチルアミン量を、0.1Nの塩酸を用いて滴定し、未反応の $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン量を求めた。その結果、反応液中において、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランは完全に消費されており、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランと水酸基を有するフッ素含有共重合体とが十分に反応していることが確認された。また、反応溶液の一部をNaCl板上に塗布し、窒素雰囲気下で乾燥することにより塗膜を形成した。この塗膜について赤外線スペクトルを測定したところ、イソシアネート基に由来したピークは観察されず、一方で、イソシアネート基が反応した生成したウレタン基に由来する新たなピークが観察された。したがって、以上の滴定および赤外線スペクトルの結果から、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランとフッ素含有共重合体との反応は完結し、シラン変性されたフッ素含有共重合体を得られたことが確認された。

【0099】さらに、シラン変性されたフッ素含有共重合体を含むことが確認された反応液の一部を取り出し、これを多量のメタノール中に投入し、シラン変性された

フッ素含有共重合体を析出させた。その後、多量のメタノールを用いて、シラン変性されたフッ素含有共重合体を洗浄し、さらに温度50℃の真空乾燥を行い、シラン変性されたフッ素含有重合体の精製物を得た。

#### 【0100】（3）シラン化合物の縮合

実施例1と同様に、MTMS縮合物溶液である、固形分濃度が22重量%のポリシロキサン溶液1を得た。

#### 【0101】（4）光硬化性樹脂組成物の調製

シラン変性されたフッ素含有重合体の精製物を、MIBKに溶解させて、固形分濃度が22重量%の共重合体溶液とした。この共重合体溶液30gと、ポリシロキサン溶液170gと、光酸発生剤としてのSI-100L0.66gとを攪拌機付きの容器内に収容後、均一に混合攪拌して光硬化性樹脂組成物Bを得た。

【0102】（反射防止膜の形成および評価）得られた光硬化性樹脂組成物Bを用い、実施例1と同様に反射防止膜（評価用の光硬化物を含む。）を形成して評価した。結果を表1に示す。

#### 【0103】〔実施例4〕

（光硬化性組成物の調製）攪拌機付きの容器内に、メチルトリエトキシシラン（53.28g、0.3918モル）と、メタノール分散コロイド状シリカ（133.2g、シリカ含量30重量%、日産化学（株）製メタノールシリカゾル）と電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水（11.28g、0.628モル）とを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより加水分解を行った。次いで、MIBKを滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を22重量%に調整し、本発明の（A）成分であるポリシロキサンおよび（E）成分であるシリカ粒子を含有するポリシロキサン溶液（以下、ポリシロキサン溶液2と称する。）を得た。得られたポリシロキサン溶液2について、GPCを用いてポリスチレン換算の重量平均分子量を測定したところ、1800という値が得られた。次いで、得られたポリシロキサン溶液2（固形分および溶剤）100重量部あたり、（B）成分として、光酸発生剤SI-100L（三新化学（株）製）を3重量部、（C）成分として、脱水剤であるオルト燐酸メチル5重量部をそれぞれ添加して、光硬化性組成物Cを得た。

【0104】（反射防止膜の形成および評価）得られた光硬化性樹脂組成物Cを用い、実施例1と同様に反射防止膜（評価用の光硬化物を含む。）を形成して評価した。結果を表1に示す。

【0105】〔実施例5〕実施例1で調製した光硬化性組成物Aに、反応性希釈剤KRM-2110（旭電化（株）製）を5重量部添加して、光硬化性組成物Dとしたほかは、実施例1と同様に反射防止膜（評価用の光硬化物を含む。）を形成して評価した。結果を表1に示す。

## 【0106】[実施例6]

(高屈折率膜の形成) 金属酸化物微粒子含有コート剤N o. 1352 (住友大阪セメント(株)製) 100重量部と、シランカップリング剤TESOX (東亜合成(株)製) 5重量部と、光ラジカル発生剤イルガキュア184 (チバスペシャリティケミカルズ(株)製) 3重量部とを混合後、さらにMIBKと $\alpha$ -ブチルアルコールとの等量混合溶液を添加して、固形分3重量%の高屈折率膜溶液を光硬化性組成物Eとして調製した。得られた光硬化性組成物Eを、ディップコートを用いてポリカーボネート板に塗布した後、高圧水銀ランプを用いて、窒素中で、露光量が $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を照射し、厚さが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、屈折率の値が1.7(—)である高屈折率膜を形成した。

【0107】(反射防止膜の形成および評価) 得られた高屈折率膜上に、実施例1で調製した光硬化性組成物Aと同様の光硬化性組成物から反射防止膜(評価用の光硬化物を含む。)を形成して評価した。なお、透明性、屈折率および耐候性については、実施例1の繰り返し試験となるため、実施例6ではこれらの評価試験を省略し、表1には実施例1で得られた結果を示してある。

【0108】[実施例7] 実施例6において、実施例1で調製した光硬化性組成物Aを使用する代わりに、実施例3で調製した光硬化性組成物Bを用いたほかは、実施例6と同様に、高屈折率膜および反射防止膜を形成して評価した。結果を表1に示す。なお、透明性、屈折率および耐候性については、実施例3の繰り返し試験となるため、実施例6ではこれらの評価試験を省略し、表1には実施例3で得られた結果を示してある。

## 【0109】[実施例8]

(ハードコート層の形成) アクリルモノマーであるDPHA40重量部と、アロニックスTO-756 (東亜合成(株)製) 60重量部と、前述したイルガキュア184 3重量部とを混合してハードコート層用の光硬化性組成物Fを調製した。得られた光硬化性組成物Fを、バーコートを用いてポリカーボネート板に塗布した後、高圧水銀ランプを用いて、窒素中で、露光量が $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を照射し、厚さが $5.0\text{ }\mu\text{m}$ であるハードコート層を形成した。

【0110】(反射防止膜の形成および評価) 得られたハードコート層上に、実施例7と同様に、高屈折率膜および反射防止膜を形成して評価した。結果を表1に示す。

## 【0111】[実施例9]

(光硬化性組成物の作製) 実施例1と同様に、ポリシロキサン溶液1を作製した。次いで、得られたポリシロキサン溶液1 100重量部あたり、光酸発生剤SI-100L (三新化学(株)製)を3.0重量部添加して、光硬化性組成物Gを得た。すなわち、実施例6においては、実施例1と異なり脱水剤を添加せず、光硬化性組成物Gを調製した。

【0112】(反射防止膜の形成および評価) 実施例1と同様に、光硬化性組成物Gから反射防止膜(評価用の光硬化物を含む。)を形成して評価した。それぞれの結果を表1に示す。実施例1における結果との比較から、実施例9においては脱水剤を添加していないため、光硬化性組成物Gにおける光硬化性や保存安定性が相対的に低下しているものの、その他の特性は同等であることが確認された。

## 【0113】[比較例1および2]

(光硬化性組成物の調製) フッ素系ポリマーKYNER ADS (エルファトム社製) 80重量部に対して、アクリルモノマーであるDPHA (日本化薬(株)製) 20重量部と、光ラジカル発生剤イルガキュア184 (チバスペシャリティケミカルズ(株)製) 3重量部を添加し、さらに固形分濃度3重量%となるようにMIBKに溶解させて、光硬化性組成物Hを得た。

【0114】(光硬化性組成物の評価) 実施例1(基材: ポリカーボネート板) および実施例2(基材: PETフィルム)と同様に、得られた光硬化性組成物Hから基板の種類を変えて反射防止膜(評価用の光硬化物を含む。)を形成して評価した。それぞれの結果を表1に示す。なお、透明性、屈折率および耐候性については、比較例1と比較例2において繰り返し試験となるため、比較例2ではこれらの評価試験を省略し、表1には比較例1で得られた結果を示してある。

## 【0115】

【表1】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9	比較 例 1	比較 例 2
光硬化性組成物	A	A	B	C	D	A	B	B	B	H	H
基材	PC	PET	PC	PC	PC	PC'	PC'	PC'	PC	PC	PET
光硬化性 (大気中)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×
光硬化性 (窒素中)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
反射防止性	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	○
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
屈折率	1.42	1.42	1.41	1.42	1.42	1.42	1.41	1.41	1.42	1.43	1.43
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	△	△
耐汚染性 指紋 マジック	○ ○	○ ○	◎ ◎	○ ○	○ ○	○ ○	◎ ◎	◎ ◎	○ ○	△ △	△ △

\*PC' は、PC 板上に、高屈折率膜が設けてある。

\*PC' は、PC 板上に、ハードコート層および高屈折率膜が設けてある。

#### 【0116】

【発明の効果】本発明の反射防止膜あるいはその反射防止膜を含む積層体によれば、反射防止膜の形成材料として特定の加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤とからなる光硬化性組成物を使用することから、酸素存在下においても光硬化反応により反射防止膜が形成可能であり、しかも得られた反射防止膜あるいは当該反射防止膜を含む積層体において、優れた反射防止効果や耐汚染性を得ることが可能となった。

【0117】また、反射防止膜の形成材料として、特定の加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤と、脱水剤とを組み合わせることにより保存安定性や光硬化性に優れた光硬化性組成物を得ることができ、したがって、酸素存在下においてもより速い光硬化反応により反射防止膜が形成可能であり、しかも得られた反射防止膜あるいは当該反射防止膜を含む積層体において、優れた反射防止効果や耐汚染性を得ることが可能となった。

【0118】さらに、本発明の反射防止膜の製造方法によれば、反射防止膜の形成材料として特定の加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤とからなる光硬化性組成物を使用して、基材上に反射防止膜を形成することから、優れた反射防止効果や耐汚染性を有する反射防止膜を、酸素存在下においても光硬化反応を利用して形成する

ことが可能となった。その他、本発明の反射防止膜の製造方法によれば、パターン露光することにより、任意の箇所に反射防止膜を形成することが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層体の断面を示す図である（その1）。

【図2】本発明の積層体の断面を示す図である（その2）。

【図3】本発明の積層体の断面を示す図である（その3）。

【図4】実施例1の反射防止膜（大気中硬化）および使用した基板（ポリカーボネート板）における反射率測定チャートである。

【図5】実施例2の反射防止膜（大気中硬化）および使用した基板（PETフィルム）における反射率測定チャートである。

#### 【符号の説明】

10、22、26 反射防止膜

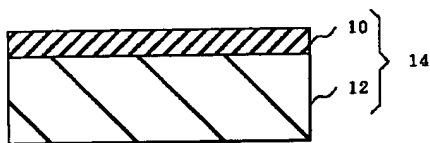
12 基材

14、18、28 積層体

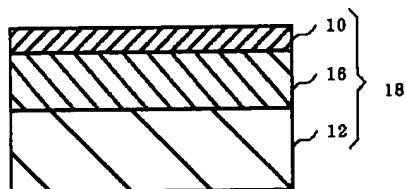
16 ハードコート層

20、22 高屈折率層

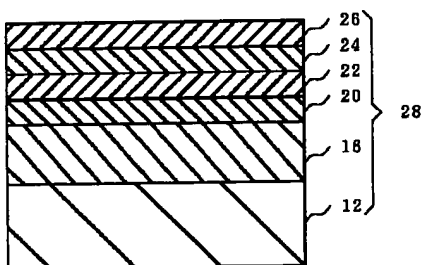
【図1】



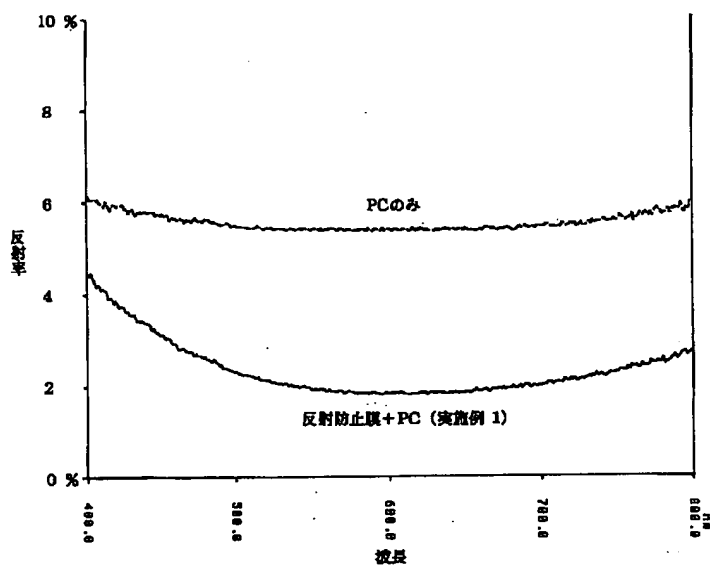
【図2】



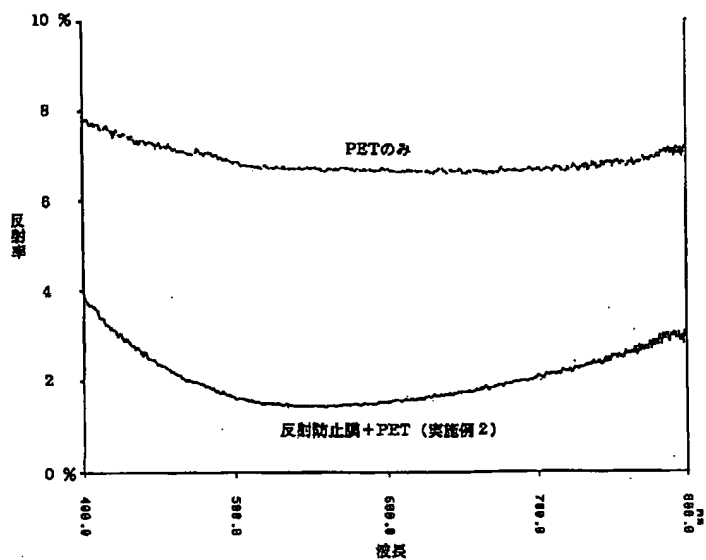
【図3】



【図4】



【図5】





フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA04 AA07 AA15 CC09 CC26

CC42 DD02 DD05

4F100 AA20A AA20H AK17A AK42B

AK45B AK52A AR00A AR00H

AT00B BA02 BA10A BA10B

CA02A CA04A CA30A DE01A

DE01H GB90 JB14A JD15A

JD15H JL06 JN06